

涤纶织物表面沉积银膜的特征研究

孟灵灵^{1,2}, 黄新民¹, 魏取福²

(1. 盐城工学院纺织服装学院, 江苏 盐城 224051; 2. 江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: 在室温下采用射频磁控溅射法在涤纶平纹织物上制备纳米银膜, 利用原子力显微镜 (AFM) 分析不同溅射工艺参数对纳米银膜表面形态、颗粒直径的影响, 同时研究了不同溅射工艺参数对银膜导电性能的影响。实验表明: 随溅射功率增加, Ag 粒子直径增大, 导电性能先减弱后明显增强; 随气体压强增大, Ag 粒子直径变小, 银膜的导电性能下降; 随镀膜时间的延长, Ag 粒子直径增大, 银膜导电性明显增强, 在溅射时间达到 15 min 时银膜导电性能最佳。

关键词: 射频磁控溅射; 涤纶织物; Ag 薄膜; AFM; 导电性能

中图分类号: TS101.923.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-2044(2010)10-0020-03

Study on characters of Silver nanofilm deposited on PET fabric surface

Meng Ling-ling^{1,2}, Huang Xin-min¹, WEI Qu-fu²

(1. College of Textile & Clothing, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China)

(2. Key Laboratory of Science & Technology of Eco-textile Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Nano-structured silver thin film was deposited on PET (polyester) plain woven fabric by RF (radio frequency) magnetron sputtering at room temperature. The effect of different sputtering technical parameters on its morphology and particle diameter of the nano-structured silver thin film was characterized by AFM (atomic force microscope) with its conductive of silver thin film also analyzed under different sputtering technical parameters. The result indicates that the conductivity of silver thin film firstly decreased and then markedly enhanced with higher sputtering power and increased Ag particle diameter; with increased gas pressure and decreased Ag particle diameter, the conductivity of the film is markedly decreased. As Ag particle diameter increased and sputtering time extends longer, the conductivity of the film is markedly enhanced. The best conductivity was achieved at the sputtering time of 15mins.

Key words: RF magnetron sputtering; PET woven; silver thin film; AFM; conductivity

纳米银是一种新型功能材料, 粒子尺寸小, 有效面积大, 具有表面效应、量子效应等特有性质, 在电学、光学和催化等众多领域应用具有优异的性能, 在化工、纺织、医学、光学、电子等行业具有广阔的应用前景^[1]。

以纺织材料作为基底的纳米银膜复合材料是理想的功能材料, 可用于开发屏蔽紫外线材料、纤维太阳能电池、医用抗菌面料等, 目前制备纳米银膜的方法主要有 CVD 法、溅射法、化学镀法、电镀法^[2,3]。文中主要介绍采用磁控溅射法制备银膜, 制备的膜层结构均匀, 致密, 性能良好, 银膜与基材附着牢固, 在溅射工艺参数中, 气体压强、溅射功率、溅射时间等对银膜性能有重要影响^[4], 通过射频磁控溅射的方法将银靶溅射到平纹涤纶织物上, 研究不同溅射工艺参数对银膜表面形貌、导电性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

基底材料为涤纶平纹织物, 经密 332 根/10cm, 纬密 206 根/10cm。将基材剪成 6 cm × 6 cm 试样, 放在

丙酮溶液中, 用超声波洗涤器洗涤 30 min, 以去除织物表面的有机溶剂和灰尘等杂质, 然后放入 40 ~ 45℃ 的烘箱中烘干, 再放入干燥皿中待用。

采用高纯金属 Ag (纯度 99.99%, 直径 50 mm) 为靶材, 溅射用气体为工业用氩气, 纯度为 99.99%。

1.2 样品制备

银膜沉积装置选用沈阳聚智科技有限公司 JZCK-420B 型高真空多功能磁控溅射设备, 在室温条件下采用 RF 磁控溅射法, 利用高频电场使氩气发生电离, 电离产生的正离子高速轰击靶材, 在磁场的控制下, 使靶材上的银原子溅射出来, 在基材上沉积银膜。靶材与基材之间的距离为 80 mm, 为减少气体杂质对材料的污染, 提高薄膜的性能, 先将反应室抽至 5.0×10^{-4} Pa, 再充入高纯氩气 (99.99%) 至一定压强, 气流速度为 20 mL/min。为使溅射出的银粒子能均匀附着在基材上, 样品架以 20 r/min 的转速旋转。

1.3 性能表征

采用广州本原科技有限公司 CSPM4000 扫描探针显微镜测试系统, 仪器水平分辨率 0.1 nm, 垂直分辨率 0.01 nm。在原子力显微镜的接触模式下对样品表面形貌进行扫描成像, 选用的扫描器最大扫描范围为

收稿日期: 2010-04-13

作者简介: 孟灵灵 (1980-), 女, 讲师, 工学硕士, 主要从事功能纺织材料的研究。

10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$,扫描频率 1.0 Hz,采用的探针型号为 CSC11,探针悬臂弹性系数为 1.0 N/m,探针针尖的曲率半径小于 10 nm。通过 AFM 随机分析软件 Imager 4.40 对原子力显微镜扫描的表面形貌图进行分析。

银膜的方块电阻采用苏州百神科技有限公司的 SX-1934 四探针测试仪测试,测试条件为温度 23℃,相对湿度 65%。为消除因织物基材表面不平整所带来的误差,在 10 个不同位置测量,取其平均值。

2 结果与分析

2.1 溅射功率对银膜的影响

2.1.1 表面形貌影响分析

在保持真空室压强 0.6 Pa、溅射时间 10 min 的条件下,溅射功率为 80W、120W、160W,分别在涤纶织物上沉积纳米银膜,图 1 为不同溅射功率下制备的银膜 AFM 图像。

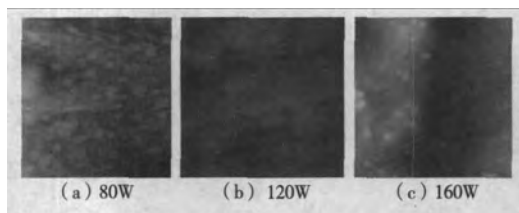


图 1 不同溅射功率下纳米银膜形貌
(扫描范围 5 000 nm \times 5 000 nm)

从图 1(a)可以看出,Ag 颗粒均匀覆盖在基底表面,颗粒大小均匀,图 1(b)有少量颗粒发生团聚,图 1(c)颗粒间隙较小,分布较均匀,可以说明银膜致密性好。通过 CSPM4000 原子力显微镜自带的后处理软件分析,测得涤纶表面沉积的银颗粒平均直径分别约为 52.6、57.2、69.2 nm,说明随着溅射功率增大,颗粒直径也随之增大。这是由于溅射功率的增加,靶材表面溅射出来的银粒子与氩离子相互碰撞的几率增加,单位时间内溅射出更多的银粒子,降低了粒子在银膜表面迁移速率,从而导致较大的颗粒生成^[5,6]。

2.1.2 导电性能影响

图 2 是溅射功率与纳米银膜导电性能的关系。

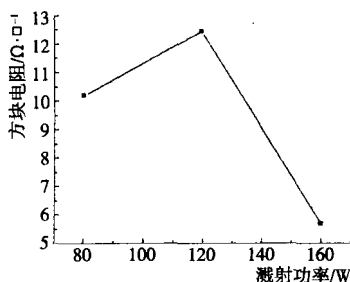


图 2 溅射功率与银膜方块电阻的关系

从图 2 可以看出,银膜方块电阻随溅射功率的增加,先增加后明显减小,说明银膜的导电性能先减弱然后显著增强。溅射功率为 120 ~ 160 W 时方块电阻减小的幅度较明显。可以理解为:溅射功率的增加,使得单位时间内被溅射出的银粒子也随之增加,在纤维表面不断沉积、碰撞,粒子的溅射速率也在增加。当溅射速率较低时,所生成的薄膜结构疏松,电子难以穿越其势垒,银膜中电子的迁移能力较弱,导电能力也就较弱,所以电阻值较高。当溅射速率较高时,银膜表面更加均匀细密,势垒对薄膜导电性能的负面影响减少,银膜的方块电阻值较低,所以导电性能较强。

2.2 溅射压强对银膜的影响

2.2.1 表面形貌影响分析

在溅射功率 120 W、溅射时间 10 min 的条件下,改变真空室压强分别为 0.3、0.6、0.9 Pa,制备纳米银膜。图 3 为在不同气体压强下制备的银膜的 AFM 图像。

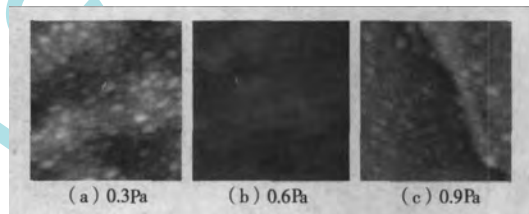


图 3 不同溅射压强下纳米银膜形貌
(扫描范围 5 000 nm \times 5 000 nm)

通过后处理软件分析,测得图 3(a)、(b)、(c)中,涤纶表面沉积的银膜颗粒平均直径分别约为 58.1、57.2、49.9 nm,说明随着溅射压强增大,颗粒直径减小;同时,随着真空室内气体压强的增加,涤纶织物表面银膜的均匀性、连续性降低。这主要由于气体压强增加,氩气分子与溅射出的银粒子碰撞机会增加,从而使轰击银靶的带电粒子自由程减短,溅射出的银粒子动能减少,导致其不易到达基材表面,这样使相同时间内沉积的银颗粒直径减小,同时银膜表面的分子扩散降低,生长受到限制,表面也变得不均匀、不连续。

2.2.2 导电性能影响

图 4 是气体压强与纳米银膜导电性能的关系。

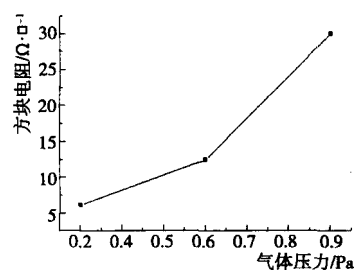


图 4 气体压力与银膜方块电阻的关系

从图4可以看出,随着氩气压强增大,薄膜方块电阻也随着增大,说明银膜的导电性能明显减弱。当气体压强大于0.6 Pa,方块电阻增加较快,银膜导电性也迅速减弱,这主要是由于真空室内气体压力的增加,轰击银靶的高能带电粒子与氩气分子之间碰撞的机会增大,导致带电粒子的自由程缩短,溅射出的银粒子动能减小,不易沉积在纤维表面,导致银膜导电性能的下降^[7]。

2.3 镀膜时间对银膜的影响

2.3.1 表面形貌影响分析

保持溅射功率120 W、压强0.6 Pa,分别在涤纶织物上镀膜6、10、15 min。

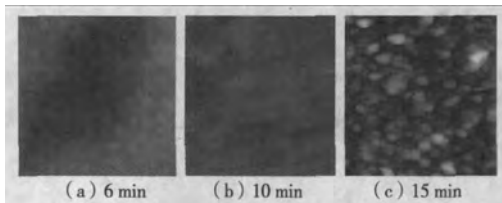


图5 不同溅射时间下纳米银膜形貌
(扫描范围5 000 nm×5 000 nm)

由图5(a)可以看出,涤纶织物表面沉积的银膜由一些微小颗粒组成,颗粒均匀,分布连续,但纳米银颗粒没完全覆盖纤维表面,粒径比较小,约为49.2 nm。图5(b)中基底覆盖良好,银膜表面有少量纳米银粒子发生团聚,形成较大粒径,大约为57.2 nm。图5(c)银粒子的平均直径增加到70.6 nm,粒子大小相差较大,间隙较小,银膜表面的致密性较图(a)、(b)明显提高。说明随沉积时间延长,从靶材表面溅射出的银原子逐渐增加,沉积到纤维表面的原子密度也随之增加,使基材表面颗粒空隙减少,变得越来越致密,因此银膜均匀性、致密性得到提高。

2.3.2 导电性能影响(见图6)

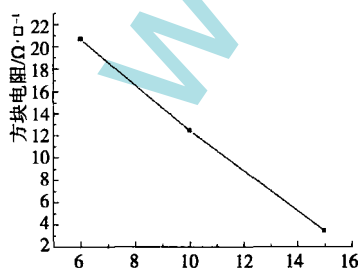


图6 溅射时间与银膜方块电阻的关系

图6表明,随着溅射时间的增加,银膜方块电阻不断下降,导电性能逐渐提高。由于随着溅射时间的延

长,沉积到涤纶纤维表面的纳米银颗粒逐渐增加,银膜生长速度较快,其表面的致密性、均匀性得到改善,银膜的导电性能逐渐提高。当溅射时间达到15 min时,结合AFM图像可以发现,银膜连续性、致密性最好,方块电阻值3.5 Ω/□,导电性能最佳。

3 结语

(1)溅射功率的增大加速了银膜生长,纳米银颗粒的均匀性、致密性变好,颗粒直径也随之增大,银膜方块电阻随溅射功率的增加,先增加后明显减小,导电能力先减弱后明显增强。

(2)气体压强增加,涤纶织物表面银膜的均匀性、连续性降低,颗粒直径随之减小,在压强为0.9 Pa、溅射功率120 W、溅射时间10 min时,颗粒粒径最小,为49.9 nm。压强的增大,单位时间内沉积在基材表面的颗粒减少,银膜的导电性就越差。

(3)随着镀膜时间的延长,涤纶织物表面银膜连续性、均匀性和致密性增大,颗粒直径随之增加,随沉积时间的延长,银膜导电性能明显增强。在溅射时间15 min、压强0.6 Pa、功率120 W时银颗粒均匀性和致密性最好,粒径最大,为70.6 nm,银膜的方块电阻为3.5 Ω/□,导电性能最佳。针对以上分析,溅射时间15 min、压强0.6 Pa、功率为120 W时,银颗粒均匀性和致密性最好,导电性能最佳,应为沉积银膜最佳溅射条件。

Gr5r

参考文献:

- [1] 范东华. ZnO 纳米结构的制备、表征及其光学性质研究[D]. 上海:上海交通大学,2008.
- [2] Eun Gyeong Han, Eun Ae Kim, Kyung Wha Oh. Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Electroless Cu-plated PET Fabrics[J]. Synthetic Metal, 2001, (123): 469-476.
- [3] Kim M S, Kim H K, Byun S W, et al. PET Fabric/polypyrrole Composite with High Electrical Conductivity for EMI Shielding[J]. Synthetic Metals, 2002, (126): 233-239.
- [4] 洪剑寒,王鸿博,魏取福. 氩气压强对PET基磁控溅射银膜结构及导电性能的影响[J]. 材料导报, 2006, (20): 83-85.
- [5] 李秀杰. 磁控溅射沉积氧化锌薄膜的原子力显微镜研究[J]. 机械管理开发, 2003, (2): 15-16.
- [6] Rizzo A, Taglienate M A, et al. Structure and Optical Properties of Silver Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films, 2001, 396(1): 29-35.
- [7] 陈文兴,杜莉娟,姚玉元,等. 磁控溅射法制备电磁屏蔽织物的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2007, 27(3): 264-268.